

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 50 822.4
Anmeldetag: 31. Oktober 2002
Anmelder/Inhaber: Wacker Siltronic AG, Burghausen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem
Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium
IPC: C 30 B 15/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stromme

Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
5 eines mit leichtflüchtigem Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium durch Ziehen des Einkristalls aus einer in einem Tiegel gehaltenen Schmelze unter vorgegebenen Ziehbedingungen, wobei eine Menge des Fremdstoffs N_0 zum Erzielen eines Zielwiderstands der Schmelze hinzugefügt wird und die Schmelze
10 mindestens einmal nach einer Zeit t mit einer Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs nachdotiert wird, um Verluste durch Ausdampfen des Fremdstoffs aus der Schmelze zu kompensieren.

Für die Herstellung hochreiner Einkristallstäbe, insbesondere
15 einkristalliner Siliciumstäbe sind das Tiegelziehverfahren nach Czochralski (CZ-Tiegelziehverfahren) und das Zonenziehverfahren bekannt geworden. Die Erfindung betrifft eine Verfahrensweise zur Herstellung von versetzungsfreien Einkristallen aus Silicium nach dem CZ-Tiegelziehverfahren, bei dem leichtflüchtige Fremdstoffe, insbesondere Dotierstoffe eingesetzt werden.
20

Beim Tiegelziehen von Kristallstäben nach Czochralski wird der zur Erzeugung der Schmelze vorgesehene mono- oder polykristalline Halbleiterbruch in einem Schmelztiegel vorgelegt. Abhängig von den gewünschten physikalischen Eigenschaften des herzustellenden Einkristalls werden Dotierstoffe und andere Fremdstoffe mit in den Tiegel eingebracht. Die Einstellung eines bestimmten spezifischen Widerstandes wird durch Zugabe von Dotierstoffen in reiner oder in Silicium gebundener Form erreicht. Es lassen
30 sich auch Kristalldefektverteilung und Fremdstoffausscheidungen beispielsweise durch Zugabe von Stickstoff oder Kohlenstoff einstellen. Durch Beheizung wird dann die Tiegeltemperatur gesteigert, bis der Tiegelinhalt nach und nach in den geschmolzenen Zustand übergeht. Üblicherweise wird zum
35 Aufschmelzen zuerst eine hohe Heizleistung vorgegeben, die anschließend reduziert wird. Mit dieser Vorgehensweise lässt sich die Tiegelbeanspruchung minimieren. In der Regel werden Tiegelstellung, Druck- und Inertgasdurchflüsse so eingestellt,

dass keine Kontaminationen während des Aufschmelzens in den Tiegel gelangen. Beispielsweise lässt sich durch einen Druck auf über 50 mbar, der über Kohlenmonoxid eingetragene Kohlenstoffgehalt im Einkristall deutlich auf unter $0.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ reduzieren oder gezielt einstellen.

Im nächsten Schritt werden die benötigten leichtflüchtigen oder gasförmigen Dotierstoffe in die flüssige Schmelze eingebracht. Dies kann beispielsweise über die Gasphase erfolgen, wobei die reaktionsfreudige Siliciumschmelze die Fremdatome absorbiert oder durch Eintauchen eines geeigneten Behälters in die Schmelze der feste Bestandteile des Fremdstoffes enthält. Üblicherweise werden dazu Dotierglocken aus Silicium oder Quarzglas benutzt. Eine andere häufige verwendete Methode ist die Benutzung von geeigneten Rohren, die bis zur oder in die Schmelze reichen, über die der feste oder gasförmige Dotierstoff einge-
leitet wird. In allen Fällen müssen insbesondere die Schmelzen-
temperatur, der Druck und der Inertgasdurchfluss durch die Ziehanlage an den Dotiervorgang angepasst werden. Eine Erhöhung des Druckes führt beispielsweise zu einer Temperaturverring-
erung.

Vor der eigentlichen Herstellung des Einkristalls werden ausgeglichene Temperaturverhältnisse eingestellt. Die erstmalige Dotierung kann mit einer für diesen Prozesszeitpunkt vorausberechneten Dotierstoffmenge erfolgen. Wird aufgrund von mehrmaligen Ziehversuchen mit jeweiligen Rückschmelzen des Kristalls eine Nachdotierung notwendig, so muss eine auf die verstrichene Prozesszeit jeweils angepasste Nachdotiermenge -
beispielsweise über eine Schleuse - in die Schmelze eingebracht werden.

Es wird nun ein Impfkristall in die Siliciumschmelze getaucht und unter Rotation herausgezogen. Mittels des Impfkristalls wird die kristallographische Kristallorientierung festgelegt. Stabile Ziehverhältnisse beziehungsweise Schmelzenströme lassen sich durch hohe, der Kristalldrehung entgegengesetzte Tiegel-
drehungen von über 10 U/min erreichen. Zur Vermeidung, der

durch den Temperaturschock beim Eintauchen entstehenden Kristallversetzungen, wird erst ein Dünnhals mit einem Durchmesser von vorzugsweise unter 6 mm bei Ziehgeschwindigkeiten von vorzugsweise über 2 mm/min gezogen (Dash-Technik) oder durch spezielle Verfahren die notwendige Versetzungsfreiheit erzeugt. Dies ist zum Beispiel möglich durch Zugabe von Fremdstoffen, die die Versetzungsausbreitung verhindern oder durch gezielte Anpassung der thermischen Verhältnisse (Vorheizen), um den Temperaturschock zu minimieren. Fremdstoffatome, die größer als Silicium sind (z.B. Germanium), bremsen in der Regel die schnelle Ausbreitung von Versetzungen. Eine ähnliche Wirkung können auch hohe Dotierstoffkonzentrationen haben.

Anschließend folgt das Ziehen eines konusförmigen Übergangs (Konus) und eines zylindrischen Stabteils. Aus letzterem werden später die Halbleiterscheiben für die Hersteller elektronischer Bauelemente gewonnen. Das konusförmige Wachstum wird durch eine gezielte Absenkung der Heizerleistung unterstützt. Benötigte schnelle Temperaturänderungen beim Ziehen im Übergangsbereich vom Konus zum zylindrischen Stabteil werden in der Regel durch Verringerung der Tiegeldrehung bewerkstelligt, da Heizleistungsänderungen eine zu träge Wirkung haben. Bei der Anpassung des thermischen Haushaltes ist zu berücksichtigen, dass ein erheblicher, durchmesserabhängiger Beitrag durch die Kristallisationswärme entsteht. Ein Siliciumeinkristall mit einem Durchmesser von 300 mm liefert bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0.4 mm/min bereits etwa 2 kW zusätzliche Wärmeleistung an der Erstarrungsfront.

Der axiale Verlauf des spezifischen Widerstandes, beziehungsweise der Dotierstoffkonzentration leichtflüchtiger Elemente wird üblicherweise über das druckabhängige Ausdampfverhalten eingestellt. Damit lässt sich der normalerweise über die Segregation auftretende Konzentrationsanstieg zum Kristallstabende hin verändern oder sogar umkehren. Eine gesteuerte Erhöhung der Ausdampfrate durch Druckreduzierung kann dazu benutzt werden, dass ein Versetzen des wachsenden Einkristalls

durch zu hohe Dotierstoffmengen vermieden wird.

Der Inertgasfluss durch die Ziehanlage hat Einfluss auf die in der Gasphase vorliegenden Dotierstoffe und andere Fremdstoffe.

5 Der über Kristallstab, Erstarrungsbereich und Schmelze geleitete Inertgasfluss und die dazu erforderlichen Gasflussführungen werden benutzt, um einen Abtransport unerwünschter Fremdstoffe in der Gasphase zu ermöglichen. Beispielsweise lassen sich mit genügend hohen Inertgasflüssen (über 2000 l/h)

10 Eisenkontaminationen deutlich unterdrücken. Die Geometrie der Gasführung kann so gewählt werden, dass über der Schmelze ähnliche Bedingungen wie bei hohem Gesamtdruck vorliegen, bei dem das Ausdampfen der leichtflüchtigen Dotierstoffe unter-

15 bunden wird. Dazu werden Hitzeschilde beziehungsweise Gasführungsteile um den Einkristall mit definiertem Abstand zur Schmelze installiert. Die Anordnung von Hitzeschilden beeinflusst neben der Ziehgeschwindigkeit zugleich auch das

Abkühlverhalten des Einkristalls und damit auch die radiale und axiale Verteilung von Eigenpunktdefekten und insbesondere deren

20 Agglomeraten sowie auch die Erzeugung von Fremdstoffausscheidungen.

Eine Agglomeration von Dotierstoffen tritt bei hohen Konzentrationen auf und kann das Wachstum des Einkristalls erheblich stören. Kristallgitterspannungen infolge von überhöhten Fremdstoffkonzentrationen können auch gezielt durch aufgrund ihrer atomaren Größe entspannend wirkende Fremdstoffe kompensiert werden, soweit die sonstigen Kristalleigenschaften dadurch nicht nachteilig beeinflusst werden. Die zusätzlichen Fremd-

30 stoffe können beispielsweise ein ergänzender Dotierstoff wie Bor, Phosphor, Arsen oder Antimon sein oder auch Germanium, Kohlenstoff oder Stickstoff.

Die Steuerung des Drucks und des Inertgasflusses wirkt sich

35 auch auf den Einbau von Sauerstoff in den Einkristall aus. Sauerstoff wird aus dem aus Quarz bestehenden Tiegel gelöst und über den Schmelzenstrom zur Oberfläche der Schmelze transportiert, wo etwa 99 % ausdampfen, während der Rest in den

wachsenden Einkristall eingebaut wird. Grundsätzlich bestimmt die von der Schmelze benetzte Tiegelfläche den Sauerstoffgehalt. Durch Steuerung der sauerstofftransportierenden Schmelzenströme, beispielsweise über die Tiegeldrehung, lässt sich der im Kristall eingebaute Sauerstoffgehalt einstellen. Selbstverständlich beeinflussen die Eigenschaften der verwendeten Quarztiegel ebenfalls den Sauerstoffgehalt und sogar dessen Ausscheidungsverhalten im Einkristall. Mit Barium vergütete Tiegeloberflächen führen zum Beispiel zu einer deutlich niedrigeren Sauerstoffpräzipitation.

Beim Ziehen von Einkristallen aus Silicium gemäß dem CZ-Tiegelziehverfahren sind also die Wechselwirkungen von Eigenpunktdefekten, Dotierstoffen und anderen Fremdstoffen, insbesondere des Sauerstoffes zu berücksichtigen. Letzterer wird unter anderem durch hohe Dotierstoffkonzentrationen deutlich reduziert.

Neben dem Ausdampfverhalten von leichtflüchtigen Fremdstoffen gilt es ferner zu beachten, dass die Wachstumsgeschwindigkeit des Einkristalls über die Segregation wesentlichen Einfluss auf den Einbau von Dotierstoffen und anderen Fremdstoffen hat. Mit dem Kristallwachstum lassen sich deshalb auch gezielte Änderungen der Dotierstoffkonzentrationen erreichen. Bekanntermaßen werden Dotierstoffe und andere Fremdstoffe je nach Kristallwachstumsorientierung in unterschiedlichem Maß in den Einkristall eingebaut. Am häufigsten werden (100)-orientierte Einkristalle hergestellt und dementsprechend liegen für sie die meisten Untersuchungen vor.

Bei hohen Dotierstoffkonzentrationen werden in Abhängigkeit von der Abkühlrate des erstarrenden Einkristalls Agglomerate gebildet, die zum einen schädliche Kristallversetzungen aber auch veränderte Eigenpunktdefektverteilungen bewirken. Beispielsweise beobachtet man für arsendotierte Einkristalle mit einem spezifischen Widerstand unter 3 mOhm eine sprunghafte Verringerung der Leerstellenagglomerate. Ein ähnliches Verhalten findet man für stark bordotierte Einkristalle, die in

einem Bereich unter 20 mOhm weder Leerstellen- noch Zwischen-
gitteragglomerate aufweisen. Mit hohen Dotierstoffkonzentrationen ist es daher möglich Agglomerate von Silicium-
Zwischengitteratomen oder Leerstellen zu unterdrücken und das
5 Ausscheidungsverhalten des Sauerstoffes zu steuern. Eine
gezielte Erhöhung der Sauerstoffpräzipitation lässt sich
umgekehrt beispielsweise auch durch Zugabe von Fremdstoffen wie
Stickstoff oder Kohlenstoff erreichen. Die erforderlichen
Konzentrationsbereiche liegen für Stickstoff bei $1 \cdot 10^{13}$ bis
10 $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beziehungsweise von über $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für Kohlenstoff.

Die höchste Fremdstoffkonzentration wird üblicherweise im
Stabzentrum des wachsenden Einkristalls auftreten und kann
durch geeignete Kristalldrehungen und Kristallziehge-
15 schwindigkeiten und über die radiale Temperaturverteilung im
erstarrenden Einkristall gesteuert werden. Hohe Kristall-
drehungen und geringe Ziehgeschwindigkeiten reduzieren im
allgemeinen die radialen Variationen. Gleichsinnige (statt der
konventionellen gegensinnigen) Drehung von Einkristall und
20 Tiegel führt zum gleichen Ergebnis, erhöht jedoch den
Sauerstoffgehalt durch die stark veränderten Schmelzenströme
erheblich. Bemerkenswert ist ferner, dass man gegenüber den
üblichen (100)-orientierten bei (111)-Einkristallen sehr viel
höhere radiale Konzentrationsunterschiede der Fremdstoffe
findet. Im Kristallzentrum liegen sowohl für die widerstands-
bestimmenden Dotierstoffe als auch für den Sauerstoffgehalt bei
weit über 10% höhere Werte vor als am Kristallrand.

Nach dem Ziehen des zylindrischen Stabteils des Einkristalls
30 wird ein Endkonus gezogen, indem die Leistung des Heizers und
die Ziehgeschwindigkeit erhöht werden. Eine Verringerung der
Kristalldrehung kann das Endkonusziehen stabilisieren. Die
Einstellung der Prozessparameter für den Endkonus sollen
einerseits garantieren, dass der komplette Einkristall ohne
35 Kristallversetzungen ist. Andererseits bestimmt die thermische
Geschichte des Endkonus maßgeblich die Defektverteilung
beziehungsweise das Präzipitationsverhalten im hinteren
Kristallstabbereich.

Neben den bereits erwähnten Einflüssen bewirken hohe Dotierstoffkonzentrationen auch, dass sich die elastischen und die chemischen Eigenschaften verändern, was in der weiteren Verarbeitung des Einkristalls zu Scheiben deutlich wird. Deshalb
5 müssen Polierprozesse oder Ätzabträge auf das Material abgestimmt werden.

Der gesamte Kristallziehvorgang wird üblicherweise durch eine optische Durchmesserregelung begleitet, die über den Kristallhub oder durch spezielle Heizelemente in der Nähe der Erstarrungsfront gezielt Korrekturen vornimmt. Die Hitzeschilde werden dabei so angebracht, dass in der optischen Messung Störungen durch Reflexionen unterbunden werden. Gleichzeitig lässt sich mittels optischer Messung der Abstand von Hitzeschildern oder Heizelementen zur Schmelze regeln. Insbesondere
15 Beim Ziehen im Endkonusbereich können Spiegel die Durchmesserkontrolle unterstützen. Durch genau angepasste Heizleistungen für den Ziehvorgang sind die Durchmesserkorrekturen jedoch minimierbar. Die thermische Geschichte des Einkristalls ist
20 übrigens nicht allein durch direkte Messungen mittels Thermoelement oder Pyrometer, sondern auch durch eine Strom-Spannungsmessung über Kristall und Schmelze kontrollierbar, die gleichzeitig auch Auskunft über ein eventuelles Abschmelzen des Einkristalls liefert.

Der Kundenbedarf nach Einkristallen aus Silicium mit hohen Gehalten an leichtflüchtigen Dotierstoffen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Gleichzeitig wachsen die Anforderungen an die Qualitätseigenschaften der Einkristalle erheblich. Die
30 Qualitätseigenschaften wie spezifischer Widerstand, Sauerstoffgehalt oder Kristalldefektverteilung müssen in einem sehr engen Vorgabebereich liegen. Die vorausbestimmbare und reproduzierbare Einstellung des spezifischen Widerstandes ist bei leichtflüchtigen Dotierstoffen wie Arsen, Antimon oder reinem
35 Phosphor schwierig, weil die ausdampfende Menge stark von den jeweiligen Prozessbedingungen abhängig ist. Der widerstandsbestimmende Dotierstoffgehalt ist jedoch als Qualitätsmerkmal des Einkristalls von zentraler Bedeutung, nicht zuletzt auch

weil sich durch gezielte Zugabe von Dotierstoffen axiale und radiale Verteilungen anderer Fremdstoffe wie beispielsweise des Sauerstoffes und der Kristalldefekte beziehungsweise deren Agglomerate so steuern lassen, wie sie den Bedürfnissen der Hersteller elektronischer Bauelemente entsprechen. Wegen der fundamentalen Wirkung der Dotierstoffe ist daher eine ebenso einfache wie exakte Bestimmung der zum Erzielen eines Zielwiderstands notwendigen Dotierstoffmenge erforderlich. Die Bestimmungsmethode muss dabei die unterschiedlichsten Prozessbedingungen und Prozesszeiten berücksichtigen. Eine geringfügige Überschreitung der notwendigen Dotierstoffkonzentration führt bei niedrigen spezifischen Widerständen zu Kristallversetzungen und der Notwendigkeit wiederholter Ziehversuche. Nach mehreren Ziehversuchen kann, beispielsweise aufgrund der begrenzten Tiegelbelastbarkeit, anschließend kein einkristalliner Siliciumstab mehr hergestellt werden, ohne dass eine kostenintensive neue Prozessfahrt eingeleitet werden muss.

In der bisherigen Vorgehensweise wurden die erforderlichen Dotierstoffmengen anhand von Erfahrungen mit nicht flüchtigen Dotierstoffen grob abgeschätzt. Für diese lassen sich anhand von ASTM F723-99 spezifische Widerstände in Konzentrationen umrechnen und mittels einfacher Segregationsberechnungen der axiale Konzentrationsverlauf im Kristallstab, beziehungsweise die erforderliche Dotierstoffmenge bestimmen. Jedoch treten bereits bei orientierungsabhängiger Segregation Abweichungen auf. Eine prozessabhängige Bestimmung der erforderlichen Dotierstoffmenge und die Menge erforderlicher Nachdotierungen ist auf diese Weise nicht möglich.

Zhensheng Liu und Torbjörn Carlberg beschreiben in "A Model for Dopant Concentration in Czochralski Silicon Melts", J. Elektrochem. Soc., Vol.140, No. 7, July 1993 komplizierte theoretische Berechnungen für das Ausdampfverhalten von leichtflüchtigen Dotierstoffen. So kann für flüchtige Dotierstoffe das Ausdampfen durch einen zusätzlichen Faktor $A_{\text{Ausdampfen}}$ berücksichtigt werden. Dieser bestimmt sich aus Materialkonstanten des Dotierstoffes sowie speziellen Prozessverhältnissen. Dieser Ansatz

berücksichtigt jedoch nicht die tatsächlichen komplizierteren Prozessbedingungen und ist daher als brauchbare Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der erforderlichen Dotierstoffmengen beziehungsweise des resultierenden axialen spezifischen Widerstandsverlaufes praktisch nicht verwertbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das eine einfache Abschätzung der erforderlichen Dotierstoffmengen unter vorgegebenen Prozessbedingungen ermöglicht, ohne dass die Prozessbedingungen zuvor im Detail analysiert werden müssen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium durch Ziehen des Einkristalls aus einer in einem Tiegel gehaltenen Schmelze unter vorgegebenen Prozessbedingungen, wobei eine Menge des Fremdstoffs N_0 zum Erzielen eines Zielwiderstands der Schmelze hinzugefügt wird und die Schmelze mindestens einmal nach einer Zeit t mit einer Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs nachdotiert wird, um Verluste durch Ausdampfen des Fremdstoffs aus der Schmelze zu kompensieren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs

nach der Gleichung $\Delta N(t) = N_0 - N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_a t})$ oder

nach der Näherungsgleichung $\Delta N(t) = N_0 \cdot \lambda_a \cdot t$

berechnet wird, wobei λ_a ein Ausdampfkoeffizient ist, der ein prozessspezifisches Ausdampfverhalten des Fremdstoffs beschreibt und der nach Messung des Widerstandsverlaufs $R(t)$ eines weiteren Einkristalls und durch Berechnung

nach der Gleichung $R(t) = R_0 \cdot e^{\lambda_a t}$

erhalten wird, wobei R_0 ein spezifischer Anfangswiderstand ist und der weitere Einkristall unter den vorgegebenen Prozess-

bedingungen gezogen wird, ohne dass der Fremdstoff nachdotiert wird.

Mit der angeführten Vorgehensweise werden Ausbeuteverluste
5 durch Widerstandsabweichungen oder durch zu hohe Konzentrationen verursachte unerwünschte Qualitätsänderungen des Einkristalls vermieden. Die Methode eignet sich insbesondere für das Dotieren mit leichtflüchtigen Dotierstoffen wie Arsen, Antimon und Phosphor. Die Methode kann aber auch für eine geregelte
10 Zufuhr von anderen leichtflüchtigen Fremdstoffen verwendet werden.

Der axiale Verlauf des spezifischen Widerstandes im Siliciumeinkristall wird im wesentlichen durch folgende Parameter
15 beeinflusst, die insgesamt die wichtigsten Prozessbedingungen verkörpern: Dotierstoffmenge, effektiver Einbaukoeffizient (Kristallwachstumsgeschwindigkeit, Kristalldrehung) und Ausdampfverhalten (Gasführung, Druck, Gasdurchfluss, Temperaturverlauf). Ferner tragen der gesamte Ofenaufbau zum Ausdampfverhalten von leichtflüchtigen Dotierstoffen bei, insbesondere
20 die Größe des Tiegels wegen der davon abhängigen freien Schmelzenoberfläche.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird das Ausdampfverhalten mittels eines Koeffizienten λ_a näherungsweise beschrieben, wobei
der Koeffizient für vorgegebene Prozessbedingungen aus dem Widerstandsprofil berechnet wird, das bei einem Einkristall gefunden wird, der unter diesen Bedingungen ohne nachzudotieren
gezogen wurde.

30 Die Zahl der ausgedampften Teilchen N_a beziehungsweise die zeitabhängige Verringerung der Teilchenzahl $N(t)$ lässt sich darstellen als:

35 $\dot{N}_a = -\lambda_a \cdot N \quad \Rightarrow \quad N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda_a \cdot t}$

Der Ausdampfkoeffizient λ_a enthält die jeweils vorliegenden physikalischen Bedingungen. N_0 bezeichnet die Ausgangsteilchenzahl. Die Konzentrationsänderung der Schmelze allein durch Ausdampfen beträgt:

5

$$\dot{N} = \dot{C} \cdot V = \dot{N}_a = -\lambda_a \cdot V \cdot C$$

$$\dot{C} \cdot V - \lambda_a \cdot V \cdot C = 0 \Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\int_0^t \lambda_a \cdot dt \Rightarrow C(t) = C_0 \cdot e^{-\lambda_a \cdot t}$$

Der zeitabhängige Verlauf der Konzentration C beziehungsweise der Dotiermasse N von leichtflüchtigen Dotierstoffen in der Schmelze lässt sich vereinfacht daher analog beschreiben:

10

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda_a \cdot t}$$

wobei N_0 die Dotierstoffmenge ohne die Berücksichtigung des Ausdampfens von Dotierstoff ist.

15

Näherungsweise gilt für den im Einkristall erzeugten spezifischen Widerstand:

$$R(t) \propto \frac{1}{C(t)} \propto \frac{1}{N(t)} \Rightarrow R(t) = R_0 \cdot e^{\lambda_a \cdot t}$$

20

Erfindungsgemäß wird aus dem gemessenen Widerstandsverlauf $R(t)$ eines unter bestimmten Prozessbedingungen hergestellten Einkristalls der Ausdampfkoeffizient λ_a bestimmt und anschließend für die exakte Berechnung der erforderlichen Nachdotiermenge ΔN in einem Verfahren unter gleichen Prozessbedingungen benutzt, wobei die folgende Bestimmungsgleichung Anwendung findet:

25

$$\Delta N(t) = N_0 - N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_a \cdot t})$$

30

In der Praxis reicht die lineare Näherung für die Bestimmung der prozessspezifischen erforderlichen Nachdotiermenge ΔN in Abhängigkeit von der vergangen Zeit t seit dem letztem Dotieren, die folgende Gleichung repräsentiert:

$$\Delta N(t) = N_0 \cdot \lambda_a \cdot t$$

Die Bestimmungsmethode ermöglicht eine Automatisierung durch
5 Integration in die Steuerung der Kristallziehanlage. Dabei
können auch die vorausberechneten oder aktuellen Prozess-
parameter, beispielsweise die Zeitdauer seit dem Dotiervorgang,
Druck und Inertgasdurchflüsse oder der Einfluss durch den
Ofenaufbau zur exakten Dotierstoffmengenberechnung benutzt
10 werden. Anschließend kann die berechnete Dotierstoffmenge
eingeschleust oder in anderer Form beispielsweise als laufend
korrigierende dosierte Zugabe während des Prozesse der Schmelze
zugesetzt werden.

15 Beispiel:

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Messdaten veran-
schaulicht. Fig.1 zeigt das Ergebnis einer Widerstandsmessung
in Abhängigkeit der axialen Position im Kristallstab. Fig.2
zeigt eine statistische Auswertung der Abweichung des
20 spezifischen Widerstandes am Kristallstabanfang.

Die systematische Bestimmung der erforderlichen Dotiermenge
umfasst die folgenden Schritte: Es wird die für einen zu
erzielenden spezifischen Widerstand (Zielwiderstand) notwendige
Dotierstoffmenge N_0 - ohne Berücksichtigung des Ausdampfens -
mittels Konzentrations- beziehungsweise Widerstandsumrechnung
und Segregation berechnet. Als Segregation wird das Phänomen
bezeichnet, dass man in einer (langsam) erstarrten Schmelze
eine andere Konzentration C findet als vorher in der Schmelze
30 war:

$$C_{fest} = k_0 \cdot C_{flüssig}$$

mit dem Einbaukoeffizienten k_0 für Normalerstarrung.

35 Die Umrechnung des spezifischen Widerstandes in eine Dotier-
stoffkonzentration und umgekehrt erfolgt zweckmäßigerweise über

ASTM F 723-99 und DIN 50 444 beziehungsweise deren aktuali-
sierte Versionen. Abweichungen insbesondere bei sehr hohen
Dotierstoffkonzentrationen und eventuelle elementspezifische
Besonderheiten sind zu berücksichtigen. Für elementare
5 Abschätzungen kann jedoch angenommen werden, dass sich
spezifischer Widerstand und Fremdstoffkonzentration umgekehrt
proportional zueinander verhalten.

Weiterhin wird der Ausdampfkoeffizient λ_a berechnet. Hierzu ist
10 die Messung des spezifischen Widerstandes eines ohne Nachdo-
tieren unter vorgegebenen Prozessbedingungen gezogenen
Einkristalls in Abhängigkeit der Kristallstabposition und damit
der Ausdampfzeit notwendig. Das Ergebnis einer derartigen
Messung ist in Fig.1 dargestellt. Der Ausdampfkoeffizient λ_a mit
15 einem sich aus der Widerstandsmessung in Verbindung mit der
oben angegebenen Gleichung ergebenden Wert von 0.00056
beinhaltet alle Prozessbedingungen und kann daher für eine
nachfolgende prozesszeitabhängige Dotiermengenbestimmung in
einem nachfolgenden Ziehprozess unter gleichen Prozessbe-
20 dingungen benutzt werden.

Hierzu wird unter Einsatz des gemessenen Ausdampfkoeffizienten
 λ_a die Dotierstoffmenge N_0 um die ausgedampften Menge $\Delta N(t)$
korrigiert und damit eine prozessspezifische Vorgabe der
notwendigen Dotierstoffmenge unter Berücksichtigung des
Ausdampfens gemacht, wobei $\Delta N(t)$ mit Hilfe der Gleichung

$$\Delta N(t) = N_0 - N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_a \cdot t})$$

30 oder mit Hilfe der Näherungsgleichung

$$\Delta N(t) = N_0 \cdot \lambda_a \cdot t$$

berechnet wird.

35 Der erforderliche spezifische Widerstand (Zielwiderstand) kann
damit trotz zeitabhängigen Ausdampfens des Dotierstoffes zu
jedem Zeitpunkt wieder genau eingestellt werden, so dass keine

Ausbeuteverluste durch Abweichungen entstehen. Mittels der beschriebenen Nachdotiermethode können die vom Kunden spezifizierten oberen Widerstandsgrenzen reproduzierbar eingehalten und durch Konzentrationsabweichungen von

5 Dotierstoff hervorgerufene Qualitätsänderungen des Einkristalls vermieden werden.

Fig.2 zeigt eine statistische Auswertung der Abweichung des spezifischen Widerstandes am Kristallstabanfang (a) ohne und
10 (b) mit Anwendung der erfindungsgemäßen prozessspezifischen Dotierstoffmengenberechnung. Die Streuung der Widerstandswerte sind beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens deutlich niedriger. Entsprechend werden höhere Kristallausbeuten und
weniger dotierstoffbegleitende Beeinträchtigungen der
15 Kristallqualität erhalten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem
Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium durch Ziehen des
5 Einkristalls aus einer in einem Tiegel gehaltenen Schmelze
unter vorgegebenen Prozessbedingungen, wobei eine Menge des
Fremdstoffs N_0 zum Erzielen eines Zielwiderstands der Schmelze
hinzugefügt wird und die Schmelze mindestens einmal nach einer
Zeit t mit einer Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs nachdotiert wird,
10 um Verluste durch Ausdampfen des Fremdstoffs aus der Schmelze
zu kompensieren, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge $\Delta N(t)$
des Fremdstoffs

nach der Gleichung $\Delta N(t) = N_0 - N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_a \cdot t})$ oder

15 nach der Näherungsgleichung $\Delta N(t) = N_0 \cdot \lambda_a \cdot t$

berechnet wird, wobei λ_a ein Ausdampfkoeffizient ist, der ein
prozessspezifisches Ausdampfverhalten des Fremdstoffs

20 beschreibt und der nach Messung des Widerstandsverlaufs $R(t)$
eines weiteren Einkristalls und durch Berechnung

nach der Gleichung $R(t) = R_0 \cdot e^{\lambda_a \cdot t}$

erhalten wird, wobei R_0 ein spezifischer Anfangswiderstand ist
und der weitere Einkristall unter den vorgegebenen
Prozessbedingungen gezogen wird, ohne dass der Fremdstoff
nachdotiert wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als
Fremdstoff ein leichtflüchtiger Dotierstoff eingesetzt wird,
der in elementarer oder molekularer Form vorliegt und minde-
stens ein Element enthält, das aus einer Gruppe ausgewählt ist,
die Arsen, Antimon und Phosphor umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Ausdampfkoeffizient λ_a in eine automatische Prozesssteuerung integriert wird.

5 4. Einkristall aus Silicium, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 gezogen wird.

10 5. Einkristall nach Anspruch 4, dessen elastische und mechanische Eigenschaften, Sauerstoffgehalt, Sauerstoffpräzipitation und Eigenpunktdefektverteilung über die im Verfahren dargestellte gezielte Dotierstoffvorgabe eingestellt werden.

15 6. Halbleiterscheibe, hergestellt aus einem Einkristall, der nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 gezogen wird.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit leichtflüchtigem Fremdstoff dotierten Einkristalls aus Silicium durch Ziehen des Einkristalls aus einer in einem
10 Tiegel gehaltenen Schmelze unter vorgegebenen Prozessbedingungen, wobei eine Menge des Fremdstoffs N_0 zum Erzielen eines Zielwiderstands der Schmelze hinzugefügt wird und die Schmelze mindestens einmal nach einer Zeit t mit einer Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs nachdotiert wird, um Verluste durch Ausdampfen des
15 Fremdstoffs aus der Schmelze zu kompensieren. Die Menge $\Delta N(t)$ des Fremdstoffs wird

nach der Gleichung $\Delta N(t) = N_0 - N(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda_a t})$ oder

20 nach der Näherungsgleichung $\Delta N(t) = N_0 \cdot \lambda_a \cdot t$

berechnet, wobei λ_a ein Ausdampfkoeffizient ist, der ein prozessspezifisches Ausdampfverhalten des Fremdstoffs beschreibt und der nach Messung des Widerstandsverlaufs $R(t)$ eines weiteren Einkristalls und durch Berechnung

nach der Gleichung $R(t) = R_0 \cdot e^{\lambda_a t}$

erhalten wird, wobei R_0 ein spezifischer Anfangswiderstand ist
30 und der weitere Einkristall unter den vorgegebenen Prozessbedingungen gezogen wird, ohne dass der Fremdstoff nachdotiert wird.

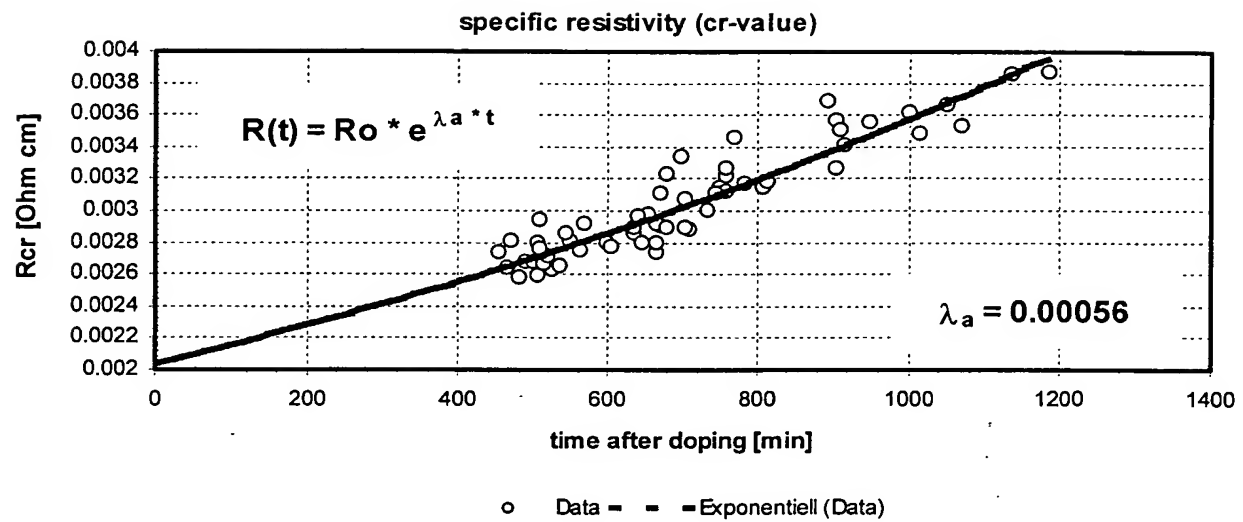


Fig.1

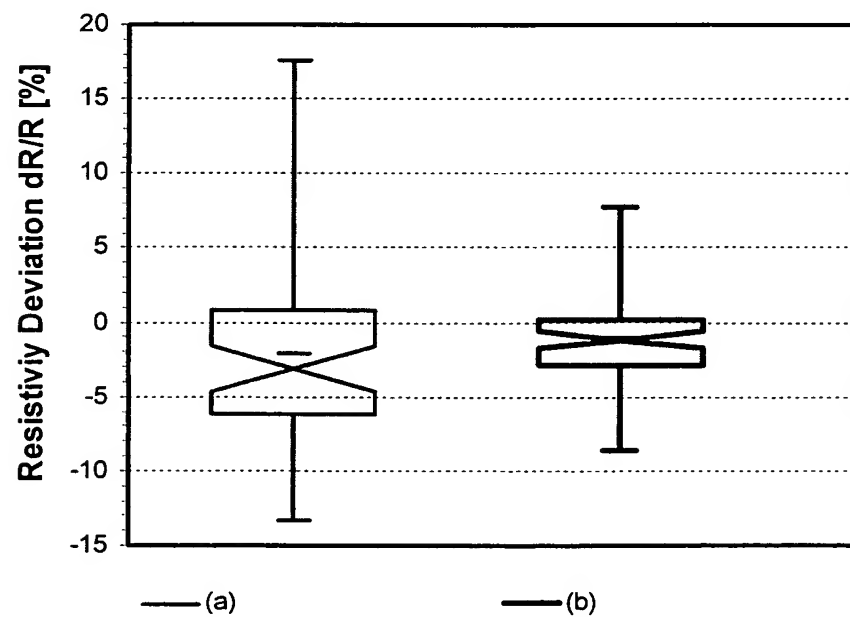


Fig.2